



REC'D 05 NOV 2004

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

FR04/2053

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 AOUT 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>69 INPI LYON</b> LIEU <b>0309781</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 8 AOUT 2003</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  RHODIA SERVICES ESSON Jeaan-Pierre Direction de la Propriété Industrielle Centre de recherches de Lyon - BP 62 69192 Saint Fons Cedex	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) R 03112			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Mousses Polyuréthane, polyester-polyols pour l'obtention des mousses et utilisation de ces mousses			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES	
Prénoms			
Forme juridique		SAS	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Avenue Ramboz	
	Code postal et ville	69190 Saint-Fons	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES  
DATE **69 INPI LYON**  
LIEU **0309781**  
N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

08 540 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier :</b> (facultatif)		R 03112	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		ESSON	
Prénom		Jean-Pierre	
Cabinet ou Société		Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		07046	
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon BP 62	
	Code postal et ville	69192	Saint Fons Cedex
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
 ESSION Jean Pierre			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

# Mousses Polyuréthane, polyester-polyols pour l'obtention des mousses et utilisation de ces mousses

5

La présente invention concerne les mousses polyuréthane notamment utilisées pour la fabrication d'articles moulés tels que des semelles pour différents types de chaussure.

- 10 Elle concerne plus particulièrement une mousse polyuréthane de faible densité présentant des propriétés mécaniques adaptées pour l'application semelles de chaussures et encore plus particulièrement pour les semelles de chaussures de sport.

15 Les mousses de polyuréthane sont utilisées dans de nombreuses applications et peuvent se classer en deux types, mousses rigides et mousses flexibles. Le domaine de la présente invention concerne les mousses polyuréthane flexibles.

Une des importantes applications de ces mousses flexibles est la fabrication de semelles pour chaussures, notamment pour chaussures de sport, et chaussure pour femme du type plate-forme. Plus particulièrement, les mousses polyuréthane sont utilisées pour la  
20 fabrication d'une partie d'une semelle de chaussure appelée semelle intermédiaire ou semelle interne (plus généralement distinguée par le terme anglais "mid sole").

Dans ces applications, la semelle doit présenter une bonne résistance mécanique à la compression, une dureté et une résistance à la déchirure élevées, mais également des  
25 propriétés de rebond ou résilience élevées pour présenter une certaine élasticité, et donner un confort agréable pour l'utilisateur.

Il a déjà été proposé des polyuréthanes convenables pour ces applications.

- 30 Toutefois, pour obtenir un niveau de propriétés convenables, il était nécessaire de réaliser les articles avec une mousse polyuréthane d'un certain niveau de densité conduisant à des semelles de poids plus élevés que celles obtenues avec un copolymère d'acétate de vinyle (EVA).

Il existe un problème de pouvoir réaliser des articles en mousse polyuréthane de très faible poids, au moins de même ordre que ceux obtenus avec l'EVA tout en conservant le niveau de propriétés des mousses polyuréthane; propriétés qui ne sont pas obtenues avec les semelles en EVA.

5

Il est également recherché une amélioration des propriétés des mousses polyuréthane indépendamment du niveau de leur densité.

10

Un des buts de la présente invention est de proposer une nouvelle mousse à base de polyuréthane présentant des propriétés élevées à densité équivalente ou plus faible par rapport aux mousses polyuréthane de l'art antérieur, et un niveau et un compromis de propriétés convenables pour des applications dans la fabrication de semelles de très faible poids.

15

Les polyuréthanes sont obtenus par réaction entre un monomère diisocyanate et un monomère diol. Dans le cas des mousses polyuréthane le monomère diisocyanate est généralement un prépolymère comprenant des fonctions terminales isocyanate tandis que le monomère diol est un prépolymère polyesterdiol à fonctions terminales hydroxyle.

20

A titre d'illustration, les monomères isocyanates convenables pour l'invention sont les polyisocyanates aromatiques, cycliques saturés, aliphatiques. Les monomères isocyanates peuvent également comprendre une chaîne polyesterpolyol ou polyétherpolyol avec laquelle deux molécules de polyisocyanates ont réagi. Dans ce cas, il est usuel d'appeler ces monomères isocyanates des prépolymères isocyanates.

25

Des exemples de monomères isocyanates comprennent comme les isocyanates aromatiques, les toluène diisocyanates, le xylylène diisocyanate, le polyméthylène polyphénylène diisocyanate, comme isocyanates cycliques saturés tels que le méthylène diphény diisocyanate hydrogéné, le toluène diisocyanate hydrogéné, l'isophorone diisocyanate, les diisocyanates aliphatiques, tels que l'hexaméthylène diisocyanate et la lysine diisocyanate.

30

Comme prépolymères isocyanates modifiés, on peut citer les prépolymères obtenus par réaction d'un polyétherdiol ou polyesterdiol avec un diisocyanate, et plus particulièrement

les prépolymères isocyanates comprenant un segment souple formé par un polyoxyalkylène glycol qui a réagi avec du méthylènediphényle diisocyanate. Un tel composé est notamment avantageux pour la fabrication d'une mousse de faible densité.

- 5 Les polyester polyols peuvent être produits par réaction entre des acides dicarboxyliques comprenant de 2 à 12 atomes de carbone préférentiellement de 4 à 6 atomes de carbone et un polyol de préférence, un diol.

10 Comme exemple d'acides dicarboxyliques, on peut citer les diacides aliphatiques tels que l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, les acides aromatiques tels que les acides phthaliques, isophthalique, téréphthalique, naphténiq. Ces diacides peuvent être utilisés individuellement ou en mélange, notamment le mélange d'acide adipique, d'acide succinique, d'acide glutarique obtenu comme sous-produit dans le procédé de fabrication de l'acide adipique par  
15 oxydation du cyclohexanol et/ou de la cyclohexanone.

On peut également utiliser des dérivés de ces diacides tels que les diesters comprenant de 1 à 4 atomes de carbone pour le radical alcool, les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide.

20 Comme polyols convenables pour l'invention, on peut citer les glycols comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le 1,4 butanediol, le 1,5 pentanediol, le 1,6 hexanediol, le 1,10-décanediol, le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, le 1,3-propanediol, le dipropylène glycol.

25 On peut également utiliser des esters de ces diols avec les diacides décrits ci-dessus, notamment ceux contenant de 4 à 6 atomes de carbone, les produits de condensation d'acides hydroxycarboxyliques tels que l'acide hydroxycaproïque, les produits de polymérisation des lactones tels que la caprolactone, les polyesterdiols particulièrement  
30 préférés pour l'invention sont les polyadipates d'éthanediol, les polyadipates de 1,4 - butanediol, les polyadipates de 1,6 hexanediol-néopentyl glycol, les polyadipates de 1,6 hexanediol-1,4 butanediol, et les polycaprolactones. Les polyesterdiols présentant un poids moléculaire compris entre 600 et 10 000 sont préférés.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, les particules de charge inorganique peuvent être incorporées dans le polyester polyol par addition des dites particules dans le milieu réactionnel soit par mélange avec le polyol ou directement dans le mélange de polyol et de diacides. La suspension de charge inorganique dans un polyesterpolyol est également un objet de la présente invention.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention et pour obtenir une suspension stable de la charge inorganique dans le polyester polyol ainsi qu'une augmentation améliorée des propriétés de la mousse polyuréthane, il est avantageux d'ajouter la charge inorganique dans le milieu réactionnel de l'estérification en mélange avec les diacides ou une partie des diacides.

Ce mélange peut être obtenu par mélange des granulés ou copeaux de diacides avec la poudre de charge inorganique, à température ambiante, par exemple.

Il est également possible de réaliser un enrobage des particules constituant la charge inorganique avec une partie des diacides. Cet enrobage est obtenu par chauffage du mélange à une température supérieure à la température de fusion ou de ramollissement des diacides.

Il est également possible d'ajouter à ce mélange d'autres additifs habituellement utilisés dans la formulation des mousses polyuréthane.

Comme charges particulières inorganiques convenables pour l'invention on peut citer à titre d'exemple, les charges présentant des particules de taille inférieure à 60  $\mu\text{m}$  de préférence inférieure 20  $\mu\text{m}$  quand elles sont dispersées dans la mousse polyuréthane ou le polyester polyol.

Ainsi, on peut citer comme charges convenables pour l'invention, les poudres d'aluminosilicate, de silice, d'oxydes de titane, par exemple.

Selon un mode préférentiel de l'invention les silices sont les charges préférées et plus particulièrement les silices amorphes, notamment celles obtenues par précipitation. Elles

se présentent sous forme de particules agrégés de taille ou diamètre avantageusement inférieure à 50  $\mu\text{m}$ .

- 5 Les silices précipitées sont préférées car elles peuvent se présenter sous forme de particules agglomérées formant des granulés de taille d'au moins 50 $\mu\text{m}$  ou supérieur à 150 $\mu\text{m}$ . Ces agglomérats se désagrègent facilement sous l'action de force d'agitation ou de cisaillement pour donner des particules de taille inférieure à quelques microns, par exemple inférieure à 5  $\mu\text{m}$ , notamment lors du mélange avec les diacides, ou les polyols.
- 10 Ces agglomérats peuvent se présenter sous forme de billes ou granulés sensiblement sphériques, obtenues par exemple par atomisation, comme décrit dans le brevet européen n° 0018866. Cette silice est commercialisée sous une appellation générique de MICROPERLE. De telles silices qui présentent des propriétés remarquables de coulabilité, de dispersabilité et une capacité d'imprégnation élevée sont notamment décrites dans les brevets européens 966207, 984773,
- 15 520862 et les demandes internationales WO95/09187 et WO95/09128.

D'autres types de silices peuvent convenir à l'invention, comme celles décrites dans la demande de brevet français n°01.16881 qui sont des silices pyrogénées ou des silices partiellement déshydroxylées par calcination ou traitement de surface.

- 20 Ces exemples de silices utilisées comme substrat minéral solide ne sont décrits qu'à titre indicatif et comme modes de réalisation préférés. On peut également utiliser d'autres silices obtenues par d'autres procédés présentant des propriétés de porosité et de dispersabilité convenables pour réaliser l'invention.

- 25 La quantité de charge inorganique présente dans la composition des diacides peut être très variable. Ainsi, la composition peut comprendre majoritairement de la silice dans laquelle ou sur laquelle est imprégné ou déposé un diacide tel que l'acide adipique, ou un mélange de diacides (adipique, glutarique, succinique) appelés ci-après DBA. Cette
- 30 imprégnation peut être obtenue par fusion des diacides et addition de la silice ou par tout autre moyen. La composition peut comprendre également de la silice imprégnée avec un diacide mélangée avec des diacides en poudres, copeaux, ou granulés.



Comme indiqué précédemment, le mélange peut être uniquement un mélange de la poudre de charge inorganique, par exemple de silice, avec des granulés, poudre ou copeaux de diacides. Ce mélange est réalisée à température ambiante.

- 5 La quantité de charge inorganique dans la suspension dans le polyol ou en mélange avec les diacides est choisie en fonction de la concentration en charge inorganique désirée dans la mousse polyuréthane.

- 10 Ainsi, des concentrations comprises entre 1 et 80% de charge dans le mélange avec les diacides peuvent être utilisées.

Selon un autre objet de l'invention, les polyesters polyols contenant une charge inorganique sont obtenus selon un procédé de fabrication comprenant deux étapes, une première étape d'estérification et une seconde de polycondensation.

15

L'étape d'estérification est réalisée en mélangeant les diacides avec des polyols, par exemple un mélange d'éthylène glycol et diéthylène glycol avec un rapport molaire diol/diacide compris entre 1,2 et 1,5.

- 20 La température de réaction dans cette première étape est augmentée progressivement au cours de l'avancement de la réaction. A titre d'exemple, le début de la réaction est débutée à une température de 160 °C pour arriver à une température de 220°C en fin de réaction.

Selon l'invention, les diacides sont ajoutés en mélange avec la charge inorganique.

25

La seconde étape de polycondensation est mise en œuvre avec addition d'un catalyseur tel que le titanate de tétrabutyle (TBT) avec une concentration pondérale de 0,003% par rapport au poids de diacides engagés. La température de polymérisation est de 200 °C sous une pression comprise entre 10 et 20 mbar.

- 30 Le polyester polyol obtenu est caractérisé par l'indice d'hydroxyle ( $I_{OH}$ ) correspondant au nombre de mg de potasse par gramme de polyol pour transformer les fonctions hydroxyles en alcoolate et l'indice d'acide ( $I_A$ ) qui représente le nombre de mg de KOH nécessaire pour neutraliser 1 g de polyol.

Le polyesterpolyol est également caractérisé par la viscosité ainsi que par son poids moléculaire.

Avantageusement, un additif limitant ou empêchant l'hydrolyse des fonctions esters est ajouté dans les polyesters polyol, tels que des carboimides comme les cyanamides; l'hydrogène cyanamide ; les carbimides; les cyanogenamides; les amidocyanogènes.

Il peut être également avantageux d'ajouter dans les polyesterpolyols, des additifs stabilisants contre les UV tels que les amines encombrées, des antioxydants des agents ignifugeants ou analogues.

Les polyuréthannes de l'invention sont obtenus selon les procédés classiques et usuels. Ainsi, les polyesterpolyols de l'invention sont mélangés avec éventuellement un agent extenseur de chaîne et le polyisocyanate en présence d'un agent formateur de mousse ou porogène et un catalyseur.

Comme agent formateur de mousse, l'eau, les hydrocarbures, les chlorofluorocarbures, les fluorocarbures hydrogénés peuvent être utilisés seuls ou en mélange. L'eau est l'agent formateur de mousse ou porogène préféré.

Comme catalyseurs convenables pour l'invention on peut citer les amines tertiaires tels que la 1,4 diazabicyclo-(2, 2, 2)-octane N, N, N', N' - tétraméthylhexaméthylinediamine; N, N, N', N' - tétraméthylpropylène diamine; N, N, N', N', N'' - pentaméthyl-diéthylénetriamine; triméthylaminoéthylpipérazine; N, N - diméthylcyclohexylamine; N, N - diméthylbenzylamine; N - méthylmorpholine; N - éthylmorpholine; triéthylamine; tributylamine; bis(diméthylaminoalkyl) pipérazines; N, N, N', N' - tétraméthyléthylènediamine; N, N, N', N' - diéthylbenzylamine, bis(N, N, N', N' - diéthylaminoalkyl)adipate ; N, N, N', N' - tétraméthyl - 1,3 butanediamine; N, N, diméthyl -  $\beta$  - phényléthyl-diamine, 1,2 - diméthyl imidazole; 2 - méthylimidazole et analogue.

D'autres catalyseurs peuvent être utilisés tels que les composés organométalliques comme le dilaurate de dibutyl étain, oléate d'étain, le naphtéate de cobalt, le naphtéate de plomb.

D'autres additifs tels que des régulateurs de taille et forme des cellules, des pigments, des agents de coloration, des antioxydants peuvent être ajoutés.

5 Le mélange est injecté dans un moule pour former la mousse polyuréthane et obtenir un article à la forme désirée tel que des semelles, par exemple.

En réglant la quantité d'agent formateur de mousse, par exemple la quantité d'eau, il est possible d'obtenir des mousses de différentes densités par exemple comprises entre 0,1 et 0,5 g/cm<sup>3</sup>, avantageusement comprise entre 0,15 et 0,25 g/cm<sup>3</sup>.

10 Les compositions de l'invention permettent d'obtenir notamment des mousses polyuréthane de faible densité par exemple de l'ordre de 0,2 g/cm<sup>3</sup> conduisant à des articles présentant des propriétés convenables pour des applications comme les semelles de chaussure. Ces propriétés sont notamment convenables pour la fabrication des  
15 semelles intermédiaires ou internes (midsoles) pour chaussures de sport, ou autres types de chaussures.

En effet, pour ce type d'application, la semelle en polyuréthane doit présenter un bon niveau de dureté mesurée par les méthodes normalisées ISO2439 ou ASTM D2240

20 Il est également important de déterminer la résistance à la traction déterminée selon la norme ISO 1798/76, l'allongement à la rupture mesurée selon les normes ISO1798/76 ou ASTM D412.

25 D'autres propriétés sont également importantes pour certaines applications comme celles de la réalisation de semelle intermédiaires pour chaussure.

La densité apparente est déterminée selon les normes ISO 845/77 OU ASTM D3574. Le retrait au cours du moulage est mesuré selon la norme ASTM D 3851.

30 La résistance à la déchirure est accessible par la mise en œuvre des normes ASTM D3574 ou ISO 8067

L'effondrement de la mousse ou contraction des cellules est déterminé par mesure de la diminution de l'épaisseur d'un échantillon.

Enfin, pour l'application semelle, il est important de déterminer la faculté de rebond de la semelle représentant la faculté à la mousse de résister à une compression. Cette propriété est déterminée selon la norme ISO 1856/72 ou ASTM D395.

Les propriétés de retrait, résistance à la rupture, allongement à la rupture, résistance à la déchirure sont également importantes.

Les compositions de l'invention permettent d'obtenir des articles présentant notamment des propriétés de rebond et de résistance à la déchirure élevées permettant la réalisation de semelles intermédiaires pour les chaussures, notamment les chaussures de sport. Ces semelles permettant d'en améliorant le confort des chaussures, avec un poids de semelle équivalent à celui des semelles en EVA.

De plus, les semelles obtenues avec les compositions de l'invention présentent des durées de vie améliorées car les propriétés de résistance au vieillissement et à la fatigue de la mousse polyuréthane limitent la détérioration de la semelle.

Ces avantages et propriétés apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre indicatif uniquement.

### Exemples 1 comparatif :

Un essai de réalisation d'une mousse polyuréthane à partir des formulations commercialisées par la société DOW chemicals sous la dénomination VORALAST GF422 pour le polyol et VORALAST GS 749 pour le prépolymère isocyanate.

La mousse polyuréthane est obtenu en mélangeant les produits listés dans le tableau I selon les proportions en poids indiquées.

Tableau I

Produit	Mousse densité normale (g)	Mousse faible densité (g)
Polyol	100	100
Extenseur de chaîne (MEG)	14	8,17
Agent formateur de mousse (eau)	0,1	0,64
Catalyseur	1,2	1,57
Tensio actif	0,2	0,47
Prepolymere isocyanate	129,3	129,3
Rapport NCO/OH	1,12	1,12

5 Les propriétés des mousses obtenues déterminées selon les méthodes normalisées décrites précédemment sont indiquées dans le tableau II suivant :

Tableau II

Essai	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Dureté (AsherC)	Résistance à la traction kg/cm <sup>2</sup>	Allongement à la rupture %	Résistance à la déchirure kg/cm
1	0,35	64	24,6	284	6,4
1a	0,20	31	13	289	5,1

10 Ces essais montrent clairement l'effet sur les propriétés mécaniques d'une baisse de densité d'une mousse polyuréthane quand les composés utilisés pour former cette mousse sont identiques.

## Exemple 2

Une mousse polyuréthane a été obtenue en utilisant comme polyol, un polyesterpolyol préparée selon le mode opératoire suivant et comme prépolymère isocyanate le prépolymère de l'exemple 1.:

Dans une première étape de l'acide adipique est ajouté à un mélange d'éthylène glycol (MEG) et de diéthylène glycol (DEG) contenant 70% en poids de MEG.

Le rapport molaire entre les alcools et le diacide est compris entre 1,2 et 1,5.

La réaction est réalisée en chauffant le mélange à 160°C pendant 1 heure puis en élevant la température par palier de 15°C jusqu'à 220°C. Cette réaction est réalisée sous atmosphère inerte, par exemple d'azote.

L'esterifié obtenu est polycondensé dans une seconde étape après addition de titanate de tétrabutyle (TBT) à une concentration en poids de 0,003% par rapport à la quantité de diacides ajoutée.

La polymérisation est réalisée à 200 °C sous pression réduite de 15 mbar.

Le polyesterpolyol obtenu est caractérisé par l'indice OH ( $I_{OH}$ ) et l'indice d'acide ( $I_A$ ) et la viscosité.

Dans l'exemple 2, le polyester polyol obtenu présente :

- Un  $I_{OH}$  de 58 mg de KOH/g de polyol,
- $I_A$  de 4,2 mg de KOH/g de polyol
- Une viscosité de 5250 mPa.s à 35°C.

La mousse polyuréthane est obtenue en mélangeant les composés suivants et selon les proportions indiquées dans le tableau III

TABLEAU III

Produits	Proportion (g)
Polyol	100
Extenseur de chaîne (Ethylène glycol)	8,84
Eau	1,00
catalyseurs	2,6
Tensio actif	1,0
Prépolymère isocyanate	145
NCO/OH	1,25

Les propriétés de la mousse obtenue sont :

- 5 ➤ Densité : 0,21 /cm<sup>3</sup>
- Dureté (AsherC) : 52
- Résistance à la traction : 15,4 kg/cm<sup>2</sup>
- Allongement à la rupture : 254 %
- Résistance à la déchirure : 5,09 kg/cm

10

La mousse polyuréthane présente un effondrement de son épaisseur qui représente 25% de l'épaisseur initiale.

15 Ce pourcentage est évalué en déterminant l'épaisseur initiale et l'épaisseur finale et en calculant le pourcentage de diminution d'épaisseur.

### Exemple 3

20 L'exemple 2 est répétée mais en utilisant un mélange acide adipique/silice à la place de l'acide adipique dans l'étape d'estérification.

Le mélange acide adipique/silice est obtenu par mélange de granulés d'acide adipique avec une poudre de silice commercialisée par la société Rhodia sous la dénomination commerciale TIXOSIL 365.

25

Deux essais sont réalisés avec une concentration en silice dans l'acide adipique différente:

Exemple 3A : 6% en poids de silice dans le mélange acide adipique/silice

Exemple 3B : 12% en poids de silice dans le mélange acide adipique/silice.

5

Les caractéristiques des polyesters polyols obtenus sont :

Exemple 3A :

- $I_{OH}$  : 62 mg de KOH/g polyol
- $I_A$  : 3,07 mg de KOL/g polyol
- 10 ➤ Viscosité : 5 700 mPa.s à 35°C

Exemple 3B

$I_{OH}$  : 55,8 mg de KOH/g polyol

$I_A$  : 5,50 mg de KOH /g polyol

- 15 ➤ Viscosité : 13950 mPa – s à 35°C

Les mousses polyuréthane ont été obtenues en mettant en œuvre les composés et proportions indiqués dans le tableau III ci-dessus.

Les propriétés des mousses obtenues sont :

20 Exemple 3A :

- Densité : 0,23
- Dureté (AsherC) : 61
- Résistance à la traction : 16,3 kg/cm<sup>2</sup>
- Allongement à la rupture : 243 %
- 25 ➤ Résistance à la déchirure : 4,24 kg/cm

Exemple 3B

- Densité : 0,22
- Dureté (AsherC) : 61
- 30 ➤ Résistance à la traction : 17,7 kg/cm<sup>2</sup>
- Allongement à la rupture : 344%
- Résistance à la déchirure : 4,27 Kg/cm.



Les deux mousses polyuréthane présentant une remarquable stabilité dimensionnelle. En effet, la diminution d'épaisseur est de l'ordre de 2% de l'épaisseur initiale.

Par ailleurs, la mousse de l'exemple 3A présente une bonne propriété de résistance à la compression ou au rebond égale à 5,5 % et un retrait en largeur égal 1, 5% et en longueur égal à 0,57 %.

## Exemple 4

L'essai 3A a été répété mais en utilisant un mélange contenant 75% en poids d'acide adipique et 25% d'un mélange de diacides obtenus comme sous-produit dans le procédé de fabrication de l'acide adipique par oxydation du cyclohexane. A ce mélange de diacides 6% en poids de silice TIXOSIL 365 a été ajouté comme dans l'exemple 3A.

Le polyester polyol obtenu a les caractéristiques suivantes :

- $I_{OH}$  : 62 mg de KOH /g polyol
- $I_A$  : 3 mg de KOH /g polyol
- Viscosité : 5 700 mPa.s à 35°C

La mousse polyuréthane obtenue selon les indications données dans le tableau III présente les propriétés suivantes :

Densité : 0,21 g/cm<sup>3</sup>

Dureté (AsherC) : 57 kg/cm<sup>2</sup>

Allongement à la rupture : 312 %

Résistance à la déchirure : 3,9 Kg/cm

Résistance à la compression : 6 %

Retrait : largeur : 0,62 %

longueur : 0,43 %

## Revendications

- 5 1. Mousse polyuréthane flexible à base de polyesterpolyol caractérisée en ce qu'elle présente une densité inférieure à  $0,3 \text{ g/cm}^3$ , un retrait dimensionnel inférieure à 5% et un affaissement de l'épaisseur inférieure à 5% et en ce qu'elle comprend une charge particulaire inorganique à une concentration pondérale supérieure à 1% en poids par rapport au poids de mousse.
- 10 2. Mousse selon la revendication 1, caractérisée en ce que la densité est inférieure à  $0,25 \text{ g/cm}^3$ , avantageusement comprise entre  $0,1 \text{ g/cm}^3$  et  $0,25 \text{ g/cm}^3$ .
- 15 3. Mousse selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge particulaire inorganique est choisie dans le groupe comprenant, les alumino-silicates, les silices, les oxydes de titane.
- 20 4. Mousse selon la revendication 3, caractérisée en ce que la charge particulaire inorganique est une silice de précipitation.
- 5 5. Mousse selon la revendication 4, caractérisée en ce que la silice de précipitation est sous forme de poudre comprenant des particules de taille inférieure à  $60 \mu\text{m}$
- 25 6. Mousse selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des additifs choisis dans le groupe comprenant les pigments, les colorants, les additifs de stabilisation thermique et/ou lumière
- 30 7. Procédé de fabrication de mousse polyuréthane selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il consiste à :
  - Faire réagir un polyester polyol comprenant une charge particulaire inorganique dispersée et en suspension dans ledit polyesterpolyol, avec un monomère isocyanate en présence d'un catalyseur et d'un agent formateur de mousse

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le polyester polyol est obtenu par un procédé consistant à :
  - Dans une première étape, mélanger la charge inorganique particulière avec des diacides.
  - Réaliser l'estérification ou réaction entre des diols et le mélange diacides/charge inorganique,
  - Et dans une seconde étape, polymériser les produits obtenus à l'étape d'estérification
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la concentration en charge inorganique dans le mélange diacides/charge est comprise entre 1% et 80% en poids par rapport au poids du mélange.
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que les diacides sont choisis dans le groupe comprenant l'acide adipique, l'acide glutarique, l'acide succinique, les acides phtaliques, et les mélanges d'acides adipique/succinique/glutarique
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la concentration en acide adipique dans le mélange de diacides est supérieure à 40% en poids.
12. Utilisation de mousse polyuréthane selon d'une des revendications 1 à 6 pour la fabrication d'articles moulés.
13. Utilisation de mousse polyuréthane selon l'une des revendications 1 à 6 pour la fabrication de semelle interne et/ou intermédiaire pour chaussure.
14. Semelle intermédiaire pour chaussure obtenue par moulage d'une mousse polyuréthane selon l'une des revendications 1 à 6.
15. chaussure comprenant au moins une partie de la semelle en mousse polyuréthane selon l'une des revendications 1 à 6.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		ORA/IPE/R 03112	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 09781	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Mousses Polyuréthane, polyester-polyols pour l'obtention des mousses et utilisation de ces mousses			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Avenue Ramboz BP 33 69192 SAINT-FONS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CARVALHO	
Prénoms		Quintino	
Adresse	Rue	2 place Jules Ferry	
	Code postal et ville	69006	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SEREDA	
Prénoms		Luciane	
Adresse	Rue	Major Solon, 880. Apto 34. Cambui. - 3024-091	
	Code postal et ville		Campinas - Brazil
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		Margaritelli	
Prénoms		Marlise	
Adresse	Rue	Rua Afonso de Freitas 740 ap62 - Paraíso CEP 04006-052	
	Code postal et ville		São Paulo BRAZIL
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Jean-Pierre ESSON			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**PCT/FR2004/002053**

